

2/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012230888

WPI Acc No: 1999-036995/199904

Chemically stable, translucent, tooth-coloured apatite glass ceramic with low coefficient of thermal expansion - is made by melting components, granulation, optionally pulverisation and tempering, useful in dental material for restoration, especially for coating or blending bridge or crown

Patent Assignee: IVOCCLAR AG (IVOC-N); IVOCCLAR VIVADENT AG (IVOC-N)

Inventor: DRESCHER H; FRANK M; HOELAND W; RHEINBERGER V

Number of Countries: 028 Number of Patents: 008

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 885855 | A2 | 19981223 | EP 98250186 | A | 19980528 | 199904 B |
| DE 19725555 | A1 | 19981224 | DE 1025555 | A | 19970612 | 199906 |
| JP 11029342 | A | 19990202 | JP 98165741 | A | 19980612 | 199915 |
| CA 2239865 | A | 19981212 | CA 2239865 | A | 19980608 | 199921 |
| JP 2983962 | B2 | 19991129 | JP 98165741 | A | 19980612 | 200002 |
| US 6280863 | B1 | 20010828 | US 9763237 | P | 19971023 | 200151 |
| | | | US 9897185 | A | 19980612 | |
| EP 885855 | B1 | 20030326 | EP 98250186 | A | 19980528 | 200323 |
| DE 59807608 | G | 20030430 | DE 507608 | A | 19980528 | 200330 |
| | | | EP 98250186 | A | 19980528 | |

Priority Applications (No Type Date): DE 1025555 A 19970612

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 885855 A2 G 18 C03C-010/16

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT

LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

DE 19725555 A1 C03C-010/02

JP 11029342 A 15 C03C-010/06

CA 2239865 A C04B-035/14

JP 2983962 B2 15 C03C-010/06 Previous Publ. patent JP 11029342

US 6280863 B1 A61C-013/08 Provisional application US 9763237

EP 885855 B1 G C03C-010/16

Designated States (Regional): AT CH DE FR GB IT LI SE

DE 59807608 G C03C-010/16 Based on patent EP 885855

Abstract (Basic): EP 885855 A

Translucent apatite glass ceramic contains 45.0-70.0 wt.% silica (SiO₂), 5.0-22.0 wt.% alumina (Al₂O₃), 0.5-6.5 wt.% phosphorus pentoxide (P₂O₅), 3.0-8.5 wt.% potassium oxide (K₂O), 4.0-13.0 wt.% sodium oxide (Na₂O), 1.5-11.0 wt.% calcium oxide (CaO) and 0.1-2.5 wt.% fluoride (F) and the main crystal phase is formed by apatite crystals. Also claimed are (a) a method of producing the glass ceramic; and (b) dental material and moulded dental products containing the glass ceramic.

USE - The dental material is used for coating a substrate, preferably a dental restoration, especially a substrate based on (glass) ceramic, more especially lithium di-silicate glass ceramic; and the moulded dental products are used as dental restoration (all claimed). The glass ceramic is especially useful for coating or blending restorations such as bridges or crowns.

ADVANTAGE - The material has the optical properties such as translucency and colour similar to that of natural teeth and also high chemical stability required for restoration work. It also has a low

coefficient of thermal expansion. In contrast, apatite glass ceramics normally used as bioactive materials for bone prostheses or in glass ionomer dental cements are white-opaque and lack the required chemical stability.

Dwg.0/0

Derwent Class: D21; L01; P32

International Patent Class (Main): A61C-013/08; C03C-010/02; C03C-010/06;
C03C-010/16; C04B-035/14

International Patent Class (Additional): A61C-005/08; A61C-013/083;
A61K-006/02; A61K-006/027; A61K-006/033; A61K-006/06; C03C-003/087

?



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 25 555 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 03 C 10/02
C 03 C 3/087
A 61 K 6/02

②① Aktenzeichen: 197 25 555.8
②② Anmeldetag: 12. 6. 97
④③ Offenlegungstag: 24. 12. 98

DE 197 25 555 A 1

⑦① Anmelder:
Ivoclar AG, Schaan, LI

⑦④ Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

⑦② Erfinder:
Frank, Martin, Dipl.-Ing., Schaan, LI; Drescher,
Helga, Feldkirch, AT; Höland, Wolfram, Prof. Dr.,
Schaan, LI; Rheinberger, Volker, Dr., Vaduz, LI

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 44 23 793 C1
= EP 06 90 030 A1
DE 44 28 839 A1
= EP 06 95 726 A1
DE 40 20 893
DE 34 35 348

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Transluzente Apatit-Glaskeramik

⑤⑦ Es wird eine Apatit-Glaskeramik beschrieben, die sich durch eine hohe chemische Stabilität, einen niedrigen Ausdehnungskoeffizienten sowie hohe Transluzenz auszeichnet und alleine oder zusammen mit Gläsern oder anderen Glaskeramiken als Verblendmaterial für keramische Dentalrestorationen besonders geeignet ist.

DE 197 25 555 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine transluzente Apatit-Glaskeramik, die sich insbesondere zum Einsatz in der restaurativen Zahnheilkunde und vor allem zur Beschichtung oder Verblendung von dentalen Restaurationen, wie Brücken oder Kronen, eignet.

Apatit-Glaskeramiken sind aus dem Stand der Technik bekannt. Sie werden üblicherweise als bioaktive Werkstoffe zum Knochenersatz in der Humanmedizin oder als Hauptkomponente von Glasionomerkementen in der Zahnmedizin verwendet.

Im Fall der bioaktiven Werkstoffe für den Knochenersatz haben sie jedoch sehr hohe CaO- und P_2O_5 -Gehalte, um Bioaktivität, d. h. das direkte Verwachsen von Glaskeramik und lebendem Knochen, zu erreichen.

So ist aus der DE-A-40 20 893 ein glaskeramisches Implantationsmaterial bekannt, welches Apatit-Kristalle aufweist, aber auch sehr hohe Mengen an CaO enthält, um eine Bioaktivität zu erzielen.

Glaskeramiken für Glasionomerkemente besitzen ebenfalls hohe CaO-Gehalte und zumeist auch hohe Fluoridionen-Gehalte, um die gewünschte hohe Ionenabgabe im Mundmedium zu erzielen.

Diese beiden Arten von Apatit-Glaskeramiken sind jedoch weiß-opak und verfügen über eine hohe Ionenabgabe und/oder gleichzeitige Bioaktivität, so daß sie für die restaurative Zahnheilkunde nicht geeignet sind.

Eine Apatit-Glaskeramik für die restaurative Zahnheilkunde muß über optische Eigenschaften, wie Transluzenz und Färbung, verfügen, die denen des natürlichen Zahnes ähnlich sind. Ein lichtundurchlässiges, d. h. opakes Material ist hierfür nicht geeignet. Zudem ist Bioaktivität oder ein hohe Ionenabgabe nicht erwünscht, sondern vielmehr ist eine hohe chemische Stabilität gefordert, die sogar die des natürlichen Zahnes übersteigen soll.

In bekannten apatithaltigen Glaskeramiken für die restaurative Zahnheilkunde bildet regelmäßig nicht Apatit, sondern Leucit oder Mullit die Hauptkristallphase. Dies ist jedoch unerwünscht, da diese Kristalltypen es u. a. erschweren, die optischen Eigenschaften des vornehmlich aus nadelförmigem Apatit bestehenden natürlichen Zahnmateri als nachzuahmen.

Die EP-A-0 690 030 offenbart leucithaltige Phosphosilicat-Glaskeramiken, die in der Dentaltechnik eingesetzt werden können. Aufgrund des Leucit-Gehaltes haben sie allerdings sehr hohe lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten, so daß sie für die Beschichtung von Werkstoffen mit niedrigen Ausdehnungskoeffizienten, wie z. B. Lithiumdisilicat-Glaskeramiken, nicht geeignet sind.

Ferner wird von A. Clifford und R. Hill (Journal of Non-Crystalline Solids 196 (1996) 346–351) eine Apatit-Glaskeramik beschrieben, die als weitere Kristallphase Mullit enthält. Der hohe Mullit-Gehalt bewirkt eine nur geringe Transluzenz.

Apatithaltige Glaskeramiken werden von S. Hobo et al. (Quintessence International Z (1985) 135–141) und Wakasa et al. (J. Oral Rehabil. 17 (1990) 461–472 und J. Mat. Sci. Lett. 11 (1992) 339–340) für den restaurativen Zahnersatz offenbart. Diese Glaskeramiken verfügen jedoch über hohe CaO- und P_2O_5 -Gehalte, so daß sie über nur geringe chemische Beständigkeit verfügen. Außerdem besitzen die Apatitkristalle in diesen Glaskeramiken keine nadelförmige Morphologie.

Weiter beschreibt die DE-A-34 35 348 apatithaltige Glaskeramiken zur Herstellung von Zahnkronen. Die Glaskeramiken enthalten jedoch keinerlei Al_2O_3 und sehr große Mengen an CaO, weshalb sie eine hohe Tendenz zum Ionenaustausch und demgemäß eine nur geringe chemische Stabilität zeigen. Überdies haben die Apatit-Kristalle nicht die nadelförmige Morphologie wie sie Apatit-Kristallen des natürlichen Zahnmateri als zu eigen ist.

Glaskeramiken mit guter chemischer Beständigkeit sind in EP-A-0 695 726 als Alkali-Zink-Silicat-Glaskeramiken offenbart. Diese Glaskeramiken besitzen jedoch den Nachteil, daß sie keinen Apatit, sondern als Kristallphase Leucit enthalten. Infolge des hohen Ausdehnungskoeffizienten von Leucit eignen sich die Glaskeramiken daher in der Regel nicht als Beschichtungen für Substrate mit niedrigem Ausdehnungskoeffizienten, wie insbesondere Lithiumdisilicat-Glaskeramiken. Die Glaskeramik enthält ferner zwingend ZnO , um ein gute chemische Stabilität zu erreichen.

Der Erfindung liegt demgemäß die Aufgabe zugrunde, eine Apatit-Glaskeramik zur Verfügung zu stellen, die in ihren optischen Eigenschaften und insbesondere ihrer hohen Transluzenz natürlichem Zahnmaterial ähnelt und dabei Apatit-Kristalle aufweist, die in ihrer Morphologie der der Carbonat-Apatit-Kristalle des natürlichen Zahnmateri als ähneln, jedoch eine höhere chemische Stabilität als diese aufweisen und damit der Glaskeramik eine ausgezeichnete chemische Stabilität verleihen. Weiterhin soll die Apatit-Glaskeramik einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen und sich daher insbesondere als Dentalmaterial und vor allem als Beschichtung oder Verblendung von dentalen Restaurationen, wie Kronen oder Brücken, aus Lithiumdisilicat eignen.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch die transluzente Apatit-Glaskeramik nach den Ansprüchen 1 bis 9 gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls das Verfahren zur Herstellung der Apatit-Glaskeramik nach Anspruch 10, das Dentalmaterial nach den Ansprüchen 11 bis 13, die Verwendung nach den Ansprüchen 14 bis 17 sowie die geformten Dentalprodukte nach den Ansprüchen 18 bis 21.

Die erfindungsgemäße Apatit-Glaskeramik ist dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgenden Komponenten enthält:

| Komponente | Gew.-% |
|------------|---------------|
| SiO_2 | 45,0 bis 70,0 |
| Al_2O_3 | 5,0 bis 22,0 |
| P_2O_5 | 0,5 bis 6,5 |
| K_2O | 3,0 bis 8,5 |
| Na_2O | 4,5 bis 13,0 |
| CaO | 1,5 bis 11,0 |
| F | 0,1 bis 2,5 |

und die Hauptkristallphase durch Apatit-Kristalle gebildet ist.

Die erfindungsgemäße Glaskeramik kann zusätzlich noch mindestens eine der folgenden Komponenten enthalten:

| Komponente | Gew.-% | |
|--------------------------------|-----------|----|
| B ₂ O ₃ | 0 bis 8,0 | 5 |
| La ₂ O ₃ | 0 bis 5,0 | |
| Li ₂ O | 0 bis 5,0 | |
| BaO | 0 bis 5,0 | |
| MgO | 0 bis 5,0 | |
| ZnO | 0 bis 5,0 | 10 |
| SrO | 0 bis 7,0 | |
| TiO ₂ | 0 bis 4,0 | |
| ZrO ₂ | 0 bis 4,0 | |
| CeO ₂ | 0 bis 3,0 | 15 |

Für die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen Apatit-Glaskeramik existieren bevorzugte Mengenbereiche. Diese können, sofern nicht anders angegeben, unabhängig voneinander gewählt werden und sind wie folgt:

| Komponente | Gew.-% | |
|-------------------------------------|---------------|----|
| SiO ₂ | 50,0 bis 68,0 | 20 |
| Al ₂ O ₃ | 7,0 bis 21,0 | |
| P ₂ O ₅ | 0,5 bis 4,0 | |
| K ₂ O | 4,0 bis 8,0 | |
| Na ₂ O | 4,0 bis 11,0 | |
| CaO | 2,0 bis 8,0 | 25 |
| F | 0,2 bis 2,0 | |
| B ₂ O ₃ | 0,2 bis 4,0 | |
| La ₂ O ₃ | 0 bis 3,0 | |
| Li ₂ O | 0 bis 3,0 | |
| BaO | 0 bis 4,0 | 30 |
| MgO | 0 bis 4,0 | |
| ZnO | 0 bis 4,0 | |
| SrO | 0 bis 5,0 | |
| TiO ₂ + ZrO ₂ | 0,2 bis 5,0 | |
| CeO ₂ | 0 bis 2,0 | 35 |

Besonders bevorzugte Mengenbereiche für die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen Apatit-Glaskeramik sind wie folgt und diese können unabhängig voneinander gewählt werden:

| Komponente | Gew.-% | |
|--------------------------------|---------------|----|
| SiO ₂ | 54,0 bis 65,0 | 40 |
| Al ₂ O ₃ | 8,0 bis 21,0 | |
| P ₂ O ₅ | 0,5 bis 3,5 | |
| K ₂ O | 5,0 bis 8,0 | |
| Na ₂ O | 6,0 bis 11,0 | 45 |
| CaO | 2,0 bis 6,0 | |
| F | 0,3 bis 1,5 | |
| B ₂ O ₃ | 0,2 bis 3,0 | |
| La ₂ O ₃ | 0 bis 2,0 | |
| Li ₂ O | 0 bis 2,0 | 50 |
| BaO | 0 bis 3,0 | |
| MgO | 0 bis 3,0 | |
| ZnO | 0 bis 3,0 | |
| SrO | 0 bis 4,0 | |
| TiO ₂ | 0,5 bis 2,0 | 55 |
| ZrO ₂ | 0,5 bis 3,0 | |
| CeO ₂ | 0,1 bis 1,5 | |

Alle vorstehenden Mengen in Gew.-% beziehen sich auf die Glaskeramik.

Die erfindungsgemäße Glaskeramik kann weiter z. B. übliche Farbkomponenten zur Anpassung an die Farbe des natürlichen Zahnmaterials eines Patienten enthalten. 60

Durch Rasterelektronenmikroskop- und Röntgenbeugungsuntersuchungen konnte festgestellt werden, daß in der Glaskeramik Apatit, wie Hydroxy- und/oder Fluor-Apatit, die Hauptkristallphase bildet. Die Apatitkristalle sind bevorzugt hexagonal und insbesondere nadelförmig gewachsen. Die Apatitkristalle sind in ihrer größten Ausdehnung bevorzugt kleiner als 35 µm, insbesondere kleiner als 15 µm und besonders bevorzugt kleiner als 5 µm. 65

Durch die ausgeschiedenen Apatitkristalle, die in ihrem Aussehen den Carbonat-Apatit-Kristallen des natürlichen Zahnmaterials ähneln, werden die optischen Eigenschaften der Glaskeramik gesteuert. So ist es möglich, daß eine Glaskeramik mit einem Aussehen erzeugt wird, welches dem des Dentin oder Schmelzes des Zahnes entspricht. Gleichzeitig

wird eine optische Tiefenwirkung in der Glaskeramik erzielt, wie es durch andere Kristall-Typen nicht möglich ist.

Bei der erfindungsgemäßen Glaskeramik sind röntgenographisch keine Leucitkristalle nachweisbar, allerdings können Nebenkristallphasen, wie z. B. Natrium-Calcium-Orthophosphat vom Typ NaCaPO_4 vorhanden sein.

Die erfindungsgemäße Glaskeramik zeichnet sich durch eine sehr hohe Transluzenz aus. Zur Quantifizierung der Transluzenz wurde nach dem in den Beispielen beschriebenen Meßverfahren der CR-Wert bestimmt. Der CR-Wert, auch als Kontrastverhältnis bezeichnet, gibt das Verhältnis der Lichtreflexion eines Probekörpers der Glaskeramik auf schwarzem Hintergrund zu der Messung der Lichtreflexion des Probekörpers auf weißem Hintergrund an und dient somit als Maß für die Lichtdurchlässigkeit eines Materials. Der CR-Wert ist durch die folgende Formel definiert:

$$\text{CR} = Y_b/Y_w$$

mit

CR = Kontrastverhältnis,

Y_b = Lichtreflexion des Probekörpers auf schwarzem Hintergrund, und

Y_w = Lichtreflexion des Probekörpers auf weißem Hintergrund.

Der CR-Wert liegt stets im Bereich von 0 bis 1, wobei $\text{CR} = 0$ für eine Opazität von 0% und demnach ein vollständig transluzentes Material und $\text{CR} = 1$ für eine Opazität von 100% und demnach ein vollständig opakes, d. h. lichtundurchlässiges Material steht.

Die erfindungsgemäße Glaskeramik hat üblicherweise einen CR-Wert von 0 bis 0,9 und bevorzugt von 0,1 bis 0,75.

Ein weiterer besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Glaskeramik besteht darin, daß durch deren besondere Zusammensetzung in Kombination mit den speziellen ausgeschiedenen Apatit-Kristallen eine hohe chemische Stabilität erreicht wird, ohne daß zwingend ZnO eingebaut werden muß.

Es wird vermutet, daß diese Stabilität auf den sehr hohen Kristallinitätsgrad sowie die Bildung von Hydroxy- und Fluorapatit zurückzuführen ist. So ist die Stabilität der ausgeschiedenen Fluor- oder Hydroxy-Apatit-Kristalle höher als die des recht instabilen Carbonat-Apatits, der im natürlichen Zahnmaterial vorkommt.

Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäße Apatit-Glaskeramik den konventionellen apatithaltigen Glaskeramiken hinsichtlich der chemischen Beständigkeit überlegen ist. Eine besonders hohe chemische Stabilität kann überraschenderweise dann erzielt werden, wenn das Mol-Verhältnis von CaO zu P_2O_5 zu F in der Glaskeramik 1 zu (0,020 bis 1,5) zu (0,03 bis 4,2), insbesondere 1 zu (0,1 bis 0,5) zu (0,1 bis 1) beträgt.

Es ist weiterhin hervorzuheben, daß die Glaskeramik B_2O_3 -frei erzeugt werden kann. Durch den Zusatz von B_2O_3 ergibt sich jedoch der Vorteil, daß das gesamte Sinterverhalten der Glaskeramik verbessert wird und eine Sinterung im bevorzugten Temperaturbereich von 650°C bis 1050°C ablaufen kann.

Die Apatit-Glaskeramik hat üblicherweise einen recht niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $6,0$ bis $12,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, gemessen im Temperaturbereich von 100°C bis 400°C.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Apatit-Glaskeramik wird

a) ein Ausgangsglas, welches die oben angegebenen Komponenten enthält, bei Temperaturen von 1200°C bis 1650°C erschmolzen,

b) die erhaltene Glasschmelze unter Bildung eines Glasgranulates in Wasser eingegossen,

c) das Glasgranulat gegebenenfalls zu einem Glaspulver mit einer mittleren Korngröße von 1 bis 450 μm , bezogen auf die Teilchenzahl, zerkleinert, und

d) das Glasgranulat oder das Glaspulver einer thermischen Behandlung von mehr als 900°C und bis zu 1200°C für eine Dauer von 30 Minuten bis 6 Stunden unterzogen.

In Stufe (a) wird zunächst ein Ausgangsglas erschmolzen, indem geeignete Ausgangsmaterialien, wie zum Beispiel Carbonate, Oxide und Fluoride, innig miteinander vermischt und auf die angegebenen Temperaturen erwärmt werden.

Dann wird in Stufe (b) die erhaltene Glasschmelze durch Eingießen in Wasser abgeschreckt und dadurch zu einem Glasgranulat umgewandelt. Diese Vorgehensweise wird üblicherweise auch als Fritten bezeichnet.

Gegebenenfalls wird das Glasgranulat anschließend in Stufe (c) zerkleinert und insbesondere mit üblichen Mühlen auf die gewünschte Korngröße gemahlen. Dabei hat das erhaltene Glaspulver bevorzugt eine mittlere Korngröße von 1 bis 450 μm , bezogen auf die Teilchenzahl.

In Stufe (d) wird das Glasgranulat oder gegebenenfalls das Glaspulver einer thermischen Behandlung bei einer Temperatur im Bereich von mehr als 900°C bis 1200°C für eine Dauer von 30 Minuten bis 6 Stunden, vorzugsweise 30 Minuten bis 3 Stunden, unterzogen. Eine Temperatur von mehr als 900°C ist erforderlich, da es bei tieferen Temperaturen

nicht zu der Ausbildung der Apatitkristalle in der gewünschten Form und Menge kommt.

Bei der Wärmebehandlung findet eine Volumenkristallisation statt. Diese führt zu einer homogenen Verteilung der Apatitkristalle innerhalb der gesamten Glaskeramik, im Gegensatz zur Leucitkristallisation, die nur an den inneren Oberflächen eines Glaspulvers stattfinden kann.

Der in Stufe (b) beschriebene Vorgang des Glasfrittens ist verantwortlich für das Einfrieren einer Glasstruktur mit sehr kleinen (< 100 nm) tropfenförmigen Ausscheidungen, die extrem dicht gepackt und fein verteilt vorliegen. Selbst im Rasterelektronenmikroskop ist bei 30 000facher Vergrößerung eine Restglasmatrix nicht mehr zu erkennen. Es wird angenommen, daß die bei der anschließenden thermischen Behandlung erfolgende Apatitkristallisation über diese Ausscheidungen verläuft, die daher als Primärkeime angesehen werden können.

Durch rasterelektronenmikroskopische und Röntgenbeugungsuntersuchungen konnte festgestellt werden, daß Apatit, vorzugsweise Fluor-Apatit, die Hauptkristallphase bildet. Die Größe der erhaltenen Kristalle kann dabei durch die gewählte Temperatur und die Dauer der thermischen Behandlung gesteuert werden. Zusätzlich zu den Apatitkristallen können je nach chemischer Zusammensetzung des eingesetzten Ausgangsglases weitere Kristallphasen gebildet werden. Neben den verschiedenen Kristallphasen können auch mikroheterogene Entmischungsbereiche, d. h. verschiedene Glasphasen

vorliegen. Diese Bereiche sind im Rasterelektronenmikroskop als kleine mikroheterogene Tropfenglasphasen mit einer Größe von ca. 20 bis 400 nm erkennbar. Die auftretenden Tropfenglasphasen beeinflussen zusammen mit den Kristallen die optischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Glaskeramiken, wie z. B. Opaleszenz und Transluzenz.

Überraschenderweise können die optischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Apatit-Glaskeramik von glasig transparent bis weißlich trüb eingestellt werden. Dies ist für den Einsatz als Dentalmaterial oder Komponente davon zwingend erforderlich, um alle unterschiedlichen Erscheinungsformen des natürlichen Zahnes reproduzierbar herstellen zu können. Die feinen Apatitkristalle im Gefüge der erfindungsgemäßen Glaskeramik bewirken in Bezug auf Optik und strukturellen Aufbau eine sehr große Ähnlichkeit zum natürlichen Zahn.

Die erfindungsgemäße Apatit-Glaskeramik wird daher insbesondere als Dentalmaterial und bevorzugt als Komponente von Dentalmaterial eingesetzt.

Bei Einsatz der Apatit-Glaskeramik als Komponente von Dentalmaterial können durch geeignete Wahl ihrer Zusammensetzung sowie der Art der weiteren Komponenten Dentalmaterialien erhalten werden, bei denen wichtige Eigenschaften, wie z. B. Verarbeitungstemperatur, optische Eigenschaften, thermischer Ausdehnungskoeffizient und chemische Beständigkeit, genau an die jeweiligen Anforderungen angepaßt sind. Mit reiner Glaskeramik ist dies häufig nicht möglich.

Eine Kombination der gewünschten Eigenschaften kann bei der erfindungsgemäßen Apatit-Glaskeramik dadurch erzielt werden, daß sie mit Gläsern und/oder anderen Glaskeramiken gemischt wird. Dabei ist es bevorzugt, daß das Dentalmaterial 10 bis 90 Gew.-% der Apatit-Glaskeramik enthält.

Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Dentalmaterial zusätzlich zu der Apatit-Glaskeramik mindestens ein Glas und/oder eine Glaskeramik der Systeme Alkali-Silicat, Alkali-Erdalkali-Silicat, Alkali-Alumosilicat, Alkali-Zink-Borosilicat, Phosphosilicat oder Alumo-Fluor-Borosilicat. Bevorzugte Glaskeramiken und Gläser dieser Art sind im folgenden angegeben, wobei sich die Angaben in Gew.-% auf die jeweilige Glaskeramik oder das jeweilige Glas beziehen.

- Leucithaltige Phosphosilicat-Glaskeramik der Zusammensetzung:

SiO₂ 49,0–57,5 Gew.-%, Al₂O₃ 11,4–21,0 Gew.-%, P₂O₅ 0,5–5,5 Gew.-%, CaO 2,5–11,5 Gew.-%, K₂O 9,0–22,5 Gew.-%, Na₂O 1,0–9,5 Gew.-%, Li₂O 0–2,5 Gew.-%, B₂O₃ 0–2,0 Gew.-%, TiO₂ 0–3,0 Gew.-%, ZrO₂ 0,8–8,5 Gew.-%, CeO₂ 0–3,0 Gew.-%, F 0,25–2,5 Gew.-%, La₂O₃ 0–3,0 Gew.-%, ZnO 0–3,0 Gew.-%, BaO 0–3,0 Gew.-%, MgO 0–3,0 Gew.-% und SrO 0–3,0 Gew.-%.

- Opaleszierende Gläser der Zusammensetzung:

SiO₂ 48,0–66,0 Gew.-%, B₂O₃ 0–1,0 Gew.-%, Me(III)₂O₃ 5,8–20,0 Gew.-%, Me(II)₂O 6,0–22,0 Gew.-%, Me(IV)O 3,5–16,0 Gew.-%, Me(IV)O₂ 0,5–10,0 Gew.-%, P₂O₅ 0,5–5,0 Gew.-%, CeO₂ 0–3,0 Gew.-%, wobei die Menge an Me(III)₂O₃ durch 5,8–20,0 Gew.-% Al₂O₃ und 0–6,0 Gew.-% La₂O₃; die Menge an Me(II)₂O durch 3,0–15,0 Gew.-% K₂O, 3,0–12,0 Gew.-% Na₂O und 0–2,5 Gew.-% Li₂O; die Menge an Me(IV)O durch 0–10,0 Gew.-% CaO, 0–7,5 Gew.-% BaO, 0–9,0 Gew.-% MgO, 0–3,5 Gew.-% ZnO und 0–8,5 Gew.-% SrO; und die Menge an Me(IV)O₂ durch 0–5,0 Gew.-% TiO₂ und 0–5,0 Gew.-% ZrO₂ gebildet ist.

- Alkali-Zink-Silicat-Gläser der Zusammensetzung:

SiO₂ 52,0–63,5 Gew.-%, Me(III)₂O₃ 8,5–13,0 Gew.-%, K₂O 0–20,5 Gew.-%, Na₂O 1,5–20,0 Gew.-%, Li₂O 0–5,0 Gew.-%, ZnO 2,0–8,0 Gew.-%, Me(II)O 2,5–6,5 Gew.-%, TiO₂ + ZrO₂ 0,5–6,0 Gew.-%, SnO₂ 0–9,5 Gew.-%, P₂O₅ 0–4,0 Gew.-%, F 0–2,0 Gew.-%, CeO₂ 0–3,0 Gew.-%, wobei die Menge an Me(III)₂O₃ durch 0–13 Gew.-% Al₂O₃ und 0–9,5 Gew.-% La₂O₃; und die Menge an Me(II)O durch 0–3,5 Gew.-% CaO, 0–4,5 Gew.-% BaO und 0–5,0 Gew.-% MgO gebildet ist.

Besonders bevorzugt wird jedoch mindestens ein nach üblichen Verfahren herstellbares Alkali-Silicat-Glas der folgenden Zusammensetzung 55,0–71,0 Gew.-% SiO₂, 5,0–16,0 Gew.-% Al₂O₃, 0,2–10,0 Gew.-% B₂O₃, 4,5–10,0 Gew.-% K₂O, 3,0–14,0 Gew.-% Na₂O, 0–4,0 Gew.-% Li₂O, 0–3,0 Gew.-% CaO, 0–5,0 Gew.-% BaO, 0–4,0 Gew.-% ZnO, 0,2–5,0 Gew.-% ZrO₂ + TiO₂, 0–2,0 Gew.-% CeO₂, 0–3,0 Gew.-% F und 0–0,6 Gew.-% P₂O₅ zusammen mit der Apatit-Glaskeramik verwendet. Dabei sind Gew.-%-Angaben auf das Glas bezogen. Mischungen von der Apatit-Glaskeramik mit mindestens einem Glas dieser Zusammensetzung ergeben Dentalmaterialien, die sich besonders gut als Beschichtungen für keramische Suprastrukturen und damit zur Herstellung von vollkeramischen Dentalprodukten mit zahnähnlichen optischen Eigenschaften und hoher chemischer Stabilität eignen.

Bevorzugt werden Gläser eingesetzt, die bei der weiteren Verarbeitung des Dentalmaterials zu Dentalprodukten und insbesondere bei einem Sintern oder sonstigem Erhitzen auf 600°C bis 1000°C für bis zu 2 h nicht kristallisieren. Vorteilhaft sind Gläser, die eine Sintertemperatur im Bereich von 650°C bis 1050°C aufweisen.

Das erfindungsgemäße Dentalmaterial wird bevorzugt zur Beschichtung eines Substrates, insbesondere einer dentalen Krone oder Brücke, eingesetzt. Dabei wird das Dentalmaterial insbesondere aufgesintert, um die gewünschte Beschichtung zu erzielen.

Bei Verwendung als Beschichtungs- oder Verblendmaterial wird die Apatit-Glaskeramik üblicherweise zuerst zu einem Pulver mit einer mittleren Korngröße von 5 bis 80 µm, bezogen auf die Teilchenzahl, zerkleinert. Dieses Pulver wird ggf. mit Zusätzen, wie Farbkomponenten und insbesondere Gläsern oder weiteren Glaskeramiken, sowie wäßrigen Lösungen zum Anmischen versetzt, und die erhaltene Mischung wird auf das Substrat aufgebracht und in gewünschter Weise geformt. Nach Formung erfolgt schließlich bei Temperaturen von 650°C bis 1050°C ein Sintern zu dem beschichteten, geformten Dentalprodukt.

Es besteht allerdings auch die Möglichkeit, eine aus der erfindungsgemäßen Glaskeramik gefertigte Dentalrestauration auf ein Substrat zu kleben.

Die erfindungsgemäße Apatit-Glaskeramik kann als Schicht- oder Verblendmaterial für glaskeramische, vollkeramische, metallische oder auf einem Compositwerkstoff aufgebaute Dentalsuprastrukturen mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 7,0 bis 12,0 insbesondere von 8,0 bis 11,0 × 10⁻⁶K⁻¹ verwendet werden. Bevorzugt wird sie zur Beschichtung oder Verblendung von ZrO₂-Keramiken, Al₂O₃-Keramiken, ZrO₂/Al₂O₃-Keramiken, keramischen oder

glaskeramischen Compositwerkstoffen und Titan verwendet.

Besonders vorteilhaft wird sie jedoch zur Verblendung von Suprastrukturen auf Basis von Lithiumdisilicat-Glaskeramik eingesetzt, um auf diese Weise ästhetisch sehr ansprechende vollkeramische Dentalprodukte herzustellen, die nicht nur eine ausgezeichnete chemische Stabilität haben, sondern sich auch durch eine sehr hohe Festigkeit auszeichnen.

- 5 Als besonders geeignet haben sich dabei Lithiumdisilicat-Glaskeramiken der folgenden Zusammensetzung erwiesen, die durch Erschmelzen entsprechender Ausgangsgläser, Fritten und Wärmebehandlung bei 400°C bis 1100°C erhalten werden:

| Komponente | Gew. % |
|---|-----------------|
| 10 SiO_2 | 57,0 bis 80,0 |
| Al_2O_3 | 0 bis 5,0 |
| La_2O_3 | 0,1 bis 6,0 |
| MgO | 0 bis 5,0 |
| ZnO | 0 bis 8,0 |
| 15 K_2O | 0 bis 13,5 |
| Li_2O | 11,0 bis 19,0 |
| P_2O_5 | 0 bis 11,0 |
| wobei | |
| (a) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$ | 0,1 bis 7,0 und |
| 20 (b) $\text{MgO} + \text{ZnO}$ | 0,1 bis 9,0 |

ausmachen.

- Für die Herstellung von Beschichtungen ist erfindungsgemäßes Dentalmaterial vorteilhaft, daß einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat, der kleiner ist als der des zu beschichtenden Substrates. Besonders vorteilhaft sind
 25 Dentalmaterialien, deren Ausdehnungskoeffizient nicht mehr als $3,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ kleiner ist als der des Substrates. Bevorzugt hat das Dentalmaterial einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $5,5$ bis $12,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, gemessen im Temperaturbereich von 100°C bis 400°C.

- Die Apatit-Glaskeramik und das erfindungsgemäße Dentalmaterial können zusammen mit den ggf. vorhandenen Zusätzen zu geformten Dentalprodukten in üblicher Weise verarbeitet werden. Als erfindungsgemäße geformte Dentalprodukte, die einen Gehalt an der erfindungsgemäßen Apatit-Glaskeramik oder dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial aufweisen, kommen neben gewünscht geformten Rohlingen insbesondere Dentalrestorationen, wie z. B. ein Inlay, ein Onlay, eine Brücke, ein Stiftaufbau, eine Verblendung, eine Schale, ein Veneer, eine Facette, eine Füllung, ein Verbinder, eine Krone oder eine Teilkronen in Frage.
 30

- Im Gegensatz zu konventionellen Glaskeramiken konnte in der erfindungsgemäßen Apatit-Glaskeramik eine Leucit-Kristallphase nicht nachgewiesen werden. Diese ist auch unerwünscht, da sie infolge dem hohen Ausdehnungskoeffizienten von Leucit einer Glaskeramik ebenfalls einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von üblicherweise mehr als $12,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ verleihen würde. Bei Einsatz von leucithaltiger Glaskeramik zur Beschichtung eines Substrats, das einen Ausdehnungskoeffizienten von weniger als $12,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ besitzt, wie z. B. ZrO_2 oder Lithiumdisilicat-Glaskeramik, kommt es daher auch zu sehr hohen Spannungen, die sich in Rissen und Abplatzungen äußern. Diese Nachteile zeigt die erfindungsgemäße Glaskeramik infolge ihres niedrigen Ausdehnungskoeffizienten nicht, so daß sie sich sehr gut zur Beschichtung von Substraten mit niedrigen Ausdehnungskoeffizienten eignet.
 40

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

45

Beispiel 1 bis 17

- Es wurden insgesamt 17 verschiedene erfindungsgemäße Glaskeramiken hergestellt. Sie hatten die in der Tabelle I angegebenen chemischen Zusammensetzungen und Molverhältnisse von CaO zu P_2O_5 zu F und besaßen alle chemische Stabilitäten von weniger als $100 \mu\text{g/cm}^2$ Masseverlust gemäß ISO 6872 : 1995.
 50

55

60

65

Tabelle I: Zusammensetzung erfindungsgemäßer Glaskeramiken (Mengen in Gew. %) und jeweiliges Molverhältnis $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{F}$

| Beispiel Nr. | SiO_2 | Al_2O_3 | P_2O_5 | CaO | F | K_2O | Na_2O | Li_2O | B_2O_3 | TiO_2 | ZrO_2 | CeO_2 | BaO | ZnO | SrO | Molverhältnis $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{F}$ |
|-----------------|----------------|-------------------------|------------------------|--------------|------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|-----|-----|-----|---|
| 1 | 64,5 | 8,4 | 1,1 | 2,8 | 0,7 | 6,6 | 9,6 | --- | 2,2 | 1,2 | 0,4 | --- | --- | 2,5 | --- | 1 : 0,156 : 0,719 |
| 2 | 56,9 | 19,7 | 2,6 | 1,7 | 2,5 | 8,0 | 8,6 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 1 : 0,6 : 4,2 |
| 3 | 45,2 | 21,9 | 3,2 | 4,5 | 0,6 | 7,5 | 13,0 | 0,4 | 2,0 | 0,5 | 0,7 | 0,5 | --- | --- | --- | 1 : 0,282 : 0,4 |
| 4 | 54,7 | 19,5 | 1,2 | 2,6 | 0,6 | 6,2 | 10,0 | --- | 2,0 | 1,4 | 1,7 | 0,5 | --- | --- | --- | 1 : 0,172 : 0,641 |
| 5 | 62,0 | 9,0 | 2,6 | 4,3 | 0,6 | 7,5 | 8,6 | --- | --- | 0,4 | 1,1 | 0,8 | --- | --- | 3,1 | 1 : 0,24 : 0,42 |
| 6 | 64,4 | 6,3 | 1,2 | 2,8 | 0,6 | 6,5 | 9,8 | --- | --- | 1,6 | 0,8 | 0,5 | 2,4 | 3,1 | --- | 1 : 0,172 : 0,656 |
| 7 | 69,7 | 5,1 | 3,7 | 5,3 | 0,8 | 3,2 | 4,1 | 5,0 | 0,9 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | --- | --- | --- | 1 : 0,277 : 0,429 |
| 8 | 62,8 | 13,1 | 1,2 | 2,7 | 0,6 | 6,3 | 5,9 | --- | --- | --- | 1,7 | 0,5 | 1,8 | 3,4 | --- | 1 : 0,172 : 0,641 |
| 9 | 55,5 | 19,2 | 1,2 | 2,7 | 0,6 | 6,7 | 9,7 | --- | 0,3 | 1,4 | 2,2 | 0,5 | --- | --- | --- | 1 : 0,167 : 0,621 |
| 10 | 53,7 | 13,7 | 2,6 | 11,2 | 0,12 | 8,3 | 7,3 | 0,58 | --- | 0,7 | 0,7 | 0,5 | --- | --- | --- | 1 : 0,086 : 0,032 |
| 11 | 55,5 | 9,8 | 2,8 | 4,9 | 1,5 | 5,7 | 3,8 | 0,2 | 8,0 | 1,3 | 1,1 | 0,5 | 2,8 | 2,1 | --- | 1 : 0,224 : 0,897 |
| 12 | 55,4 | 19,9 | 0,5 | 2,0 | 0,4 | 7,4 | 7,3 | --- | --- | --- | 1,6 | 0,7 | 4,8 | --- | --- | 1 : 0,096 : 0,6 |
| 13 | 57,5 | 8,0 | 3,1 | 5,1 | 1,7 | 6,6 | 9,2 | --- | 3,3 | 1,3 | 0,8 | 0,8 | --- | 2,6 | --- | 1 : 0,241 : 1 |
| 14 | 59,2 | 7,9 | 3,0 | 5,1 | 0,6 | 6,8 | 9,6 | 0,3 | 1,0 | 1,5 | 2,5 | 0,5 | --- | 2,0 | --- | 1 : 0,233 : 0,35 |
| 15 | 54,4 | 19,5 | 2,6 | 1,7 | 2,5 | 7,9 | 8,6 | 0,4 | 0,4 | 0,7 | 0,8 | 0,5 | --- | --- | --- | 1 : 0,6 : 4,2 |
| 16 | 54,3 | 18,4 | 6,4 | 1,7 | 2,4 | 7,8 | 7,5 | 0,4 | 0,4 | 0,7 | --- | --- | --- | --- | --- | 1 : 1,485 : 4,16 |
| 17 | 50,1 | 18,2 | 0,6 | 10,9 | 0,15 | 7,7 | 8,5 | 0,7 | --- | 0,7 | 0,7 | 0,55 | --- | 1,2 | --- | 1 : 0,021 : 0,04 |

Zu ihrer Herstellung wurde jeweils ein entsprechendes Gemenge von geeigneten Oxiden, Carbonaten und Fluoriden in einem Platin/Rhodium-Tiegel bei einer Temperatur von 1550°C bis 1600°C während einer Homogenisierungszeit von 1

bis 1,5 Stunden erschmolzen. Die Glasschmelze wurde in Wasser abgeschreckt, und das gebildete Granulat des Ausgangsglases wurde getrocknet und auf eine mittlere Korngröße von weniger als 90 µm aufgemahlen.

Anschließend wurde das erhaltene Pulver des Ausgangsglases 30 Minuten bis 6 Stunden einer Wärmebehandlung bei mehr als 900°C und bis zu 1200°C unterworfen, woraufhin sich die Glaskeramik bildete.

Für einige der Glaskeramiken sind in Tabelle II ausgewählte Eigenschaften angegeben, die an Probekörpern aus der jeweiligen Glaskeramik bestimmt worden sind. Weiter finden sich in Tabelle II unter "Thermischer Behandlung" Angaben zu der konkret gewählten Wärmebehandlung des Ausgangsglases.

Die Beispiele verdeutlichen wie durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung Glaskeramiken mit unterschiedlichen Eigenschaften erhalten werden können.

Tabelle II

| Beispiele | Thermische Behandlung [°C/h] | Brenn- temperatur [°C] | T _g [°C] | α -Wert $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (100 °C - 400 °C) | Optik | Säurebe- ständigkeit [µg/cm ²] |
|-----------|------------------------------------|------------------------------|------------------------|---|-------------------------------------|--|
| 1 | 1050 / 1 | 860 | 545 | 9,7 | milchig, leicht opal transluzent | 21 |
| 8 | 1000 / 1 | 1080 | 650 | 7,9 | sehr transluzent | 23 |
| 9 | 1020 / 1 | 1050 | 645 | 9,7 | sehr transluzent | 28 |
| 11 | 1000 / 1 | 890 | 547 | 6,6 | gelblich milchig, transluzent | 58 |
| 14 | 1050 / 1 | 870 | 541 | 9,4 | weißlich trüb, transluzent | 55 |

* Brenntemperatur = Temperatur, die bei der Prüfkörperherstellung durch Sinterung auf Quarz benutzt wurde (1 Minute Haltezeit, Vakuum)

Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten α

Zur Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α wurde aus Pulver der jeweiligen Glaskeramik ein stäbchenförmiger Grünkörper hergestellt, der in einem Vakuumbrennofen mit einer Aufheizrate von 60°C/min und einer Haltezeit von 1 Minute bei der jeweils angegebenen Brenntemperatur gesintert wurde. Anschließend wurde ein Glanzbrand ohne Vakuum bei einer um 20°C höheren Endtemperatur und einer Haltezeit von 1 Minute durchgeführt. An dem erhaltenen Probekörper wurde der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient bestimmt.

Bestimmung der Säurebeständigkeit

Die Säurebeständigkeit ist ein Maß für die chemische Stabilität gerade von im Dentalbereich eingesetzten Glaskeramiken, da diese in der Mundhöhle permanent der Einwirkung von sauren Substanzen ausgesetzt sind.

Die Säurebeständigkeit wurde gemäß der ISO-Vorschrift 6872 : 1995 bestimmt. Dazu wurden zunächst Probeplättchen mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Dicke von 1 mm durch Zusammensintern von Glaskeramik-Granulat mit einer mittleren Teilchengröße von 90 µm hergestellt. Das Granulat wurde 1 Minute lang auf der Sintertemperatur gehalten. Dann wurden die Probeplättchen 16 Stunden lang in einer Soxhlet-Apparatur mit 4 Vol.-%iger wässriger Essigsäure behandelt, und es wurde schließlich der eingetretene Masseverlust als Maß für die Säurebeständigkeit bestimmt.

In den folgenden Beispielen wurden Mischungen der Apatit-Glaskeramiken mit Zusatzkomponenten untersucht. Als Zusatzkomponenten einsetzbare Gläser und/oder andere Glaskeramiken hatten die aus Tabelle III ersichtliche Zusammensetzung.

Tabelle III: Zusammensetzung von Gläsern und Glaskeramiken als Zusatzkomponenten (Angaben in Gew.-%)

| Zusatzkomponente | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | CaO | P | K ₂ O | Na ₂ O | Li ₂ O | B ₂ O ₃ | TiO ₂ | ZrO ₂ | CeO ₂ | BaO | ZnO |
|---------------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----|-----|------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|-----|-----|
| Alkali-Silicat-Glas (A) | 61,5 | 8,7 | --- | 1,0 | 1,7 | 7,0 | 8,8 | --- | 2,4 | 1,5 | 1,0 | 0,5 | 2,9 | 3,0 |
| Alkali-Silicat-Glas (B) | 61,4 | 8,5 | --- | 1,1 | 1,7 | 7,8 | 8,7 | 0,6 | 1,9 | 1,5 | 1,0 | 0,5 | 2,1 | 3,2 |
| Alkali-Silicat-Glas (C) | 62,3 | 8,7 | --- | 1,3 | 1,6 | 7,0 | 7,0 | 2,0 | 1,1 | 1,4 | 1,0 | 0,6 | 3,0 | 3,0 |
| Alkali-Silicat-Glas (D) | 70,8 | 8,6 | --- | 2,1 | 0,9 | 6,9 | 8,3 | 1,5 | 0,2 | 0,7 | --- | --- | --- | --- |
| Alkali-Silicat-Glas (E) | 63,4 | 6,2 | 0,4 | 1,7 | --- | 6,4 | 9,6 | --- | 3,7 | 1,7 | 1,1 | 0,5 | 2,3 | 3,0 |
| Alkali-Silicat-Glas (F) | 61,9 | 9,9 | --- | 1,1 | 1,5 | 5,8 | 3,7 | 0,2 | 8,0 | 1,4 | 1,1 | 0,5 | 2,8 | 2,1 |
| Leucit-Phosphosilicat-Glaskeramik (G) | 56,8 | 13,6 | 2,6 | 3,7 | 0,3 | 10,8 | 7,5 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 1,1 | 1,0 | 0,9 | 0,8 |
| Alkali-Zink-Silicat-Glas (H) | 57,1 | 9,5 | --- | 1,9 | 0,9 | 9,6 | 9,3 | 1,7 | --- | --- | 1,0 | 1,0 | 3,9 | 4,1 |
| Opaleszierendes Glas (I) | 55,8 | 15,2 | 2,6 | 2,6 | --- | 11,0 | 9,6 | --- | 0,3 | --- | 1,9 | 1,0 | --- | --- |

Beispiel 18

Dieses Beispiel beschreibt den Einsatz der erfindungsgemäßen Glaskeramik nach Beispiel 9 als Beschichtungsmaterial für keramische Suprastrukturen und somit zur Herstellung von vollkeramischen Dentalprodukten.

DE 197 25 555 A 1

Zur Herstellung der Glaskeramik wurde Glaspulver entsprechender Zusammensetzung 1 Stunde lang bei 1020°C wärmebehandelt. Die gebildete Glaskeramik wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht, und die gebildeten Kristalle konnten mittels Röntgendiffraktometrie als nadelförmige Apatit-Kristalle identifiziert werden.

5 Zur geeigneten Einstellung des Ausdehnungskoeffizienten und der Sintertemperatur wurde die Glaskeramik mit den Alkali-Silicat-Gläsern (A) und (B) (siehe Tabelle III) gemischt.

Die Herstellung dieser Alkali-Silicat-Gläser erfolgte analog zu der oben in den Beispielen 1 bis 17 beschriebenen Herstellung der Ausgangsgläser.

Die Glaskeramik und die zwei Alkali-Silicat-Gläser wurden in Form von Pulvern einer mittleren Korngröße von weniger als 90 µm und in einem Gew.-Verhältnis von 40% Apatit-Glaskeramik gemäß Beispiel 9 (siehe Tabelle II), 30% Alkali-Silicat-Glas (A) und 30% Alkali-Silicat-Glas (B) gemischt.

10 Diese Mischung wurde zu einem stäbchenförmigen Grünkörper in einem Vakuumofen bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 60°C/min und einer Haltezeit von 1 min bei 870°C gesintert. Für die so erhaltene Probe wurde ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von $9,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, gemessen im Temperaturbereich von 100°C bis 400°C, bestimmt.

15 Damit konnte diese Mischung zum Aufsintern auf ein Substrat mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $10,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, wie eine Lithiumdisilikat-Glaskeramik, bei einer vorteilhaften Verarbeitungstemperatur von 830°C verwendet werden. Diese Verarbeitung auf dem zahntechnischen Substrat kann in der Regel bei 50°C bis 100°C tieferen Temperaturen als das Sintern auf Quarz erfolgen.

Die erhaltenen vollkeramischen Produkte zeichnen sich durch hohe chemische Stabilität, ästhetisches Aussehen sowie hohe Festigkeit aus.

20

Beispiel 19

Analog zu Beispiel 18 können zur Erzielung von gewünschten Ausdehnungskoeffizienten und Sintertemperaturen auch unterschiedliche erfindungsgemäße Apatit-Glaskeramiken miteinander oder mit anderen Gläsern gemischt werden.

25 So wurde eine Pulver-Mischung aus 25 Gew.-% Glaskeramik gemäß Beispiel 4 (Wärmebehandlung bei 1020°C), 50 Gew.-% Glaskeramik gemäß Beispiel 14 (Wärmebehandlung bei 1050°C) und 25 Gew.-% des Alkali-Silicat-Glases (B) (siehe Tabelle III) hergestellt. Diese Mischung hatte eine vorteilhafte Sintertemperatur von lediglich 830°C und einen Ausdehnungskoeffizienten von $9,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

30 Die Mischung besaß hervorragende optische Eigenschaften und eignete sich ausgezeichnet als Aufbrennkeramik für ein vollkeramisches Dentalgerüst mit niedrigem Ausdehnungskoeffizienten.

Beispiele 20 bis 27

35 In diesen Beispielen wurden weitere Mischungen von erfindungsgemäßen Apatit-Glaskeramiken mit Gläsern und Glaskeramiken untersucht.

Die Zusammensetzungen der einzelnen Mischungen sowie die durchgeführte thermische Behandlung zur Herstellung der jeweils eingesetzten Apatit-Glaskeramik sind in Tabelle IV aufgeführt.

40 Die für diese Mischungen bestimmten Eigenschaften sind ebenfalls in Tabelle IV wiedergegeben, und sie zeigen, daß durch geeignete Wahl der Komponenten Dentalmaterialien mit an den jeweiligen Anwendungszweck angepaßten Eigenschaften erhalten werden können.

45

50

55

60

65

Tabelle IV: Zusammensetzungen und Eigenschaften von Mischungen erfindungsgemäßer Apatit-Glaskeramiken mit Gläsern und/oder Glaskeramiken

| Beispiele | Zusammensetzung | Thermische Behandlung [°C/h] | Mischungs- verhältnis [in Gew.-%] | Brenn- temperatur [°C] | T _g [°C] | α -Wert $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (100 °C - 400 °C) | Optik | Säurebe- ständigkeit [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$] |
|-----------|--|------------------------------------|---|------------------------------|------------------------|---|---|--|
| 20 | Apatit-Glaskeramik 9 Alkali-Silicat-Glas (A) Alkali-Silicat-Glas (B) | 1000 / 1 --- --- | 30 35 35 | 880 | 528 | 9,5 | sehr transluzent | 34 |
| 21 | Apatit-Glaskeramik 14 Alkali-Silicat-Glas (A) | 1050 / 1 --- | 50 50 | 850 | 530 | 9,3 | milchig trüb, transluzent | 38 |
| 22 | Apatit-Glaskeramik 14 Alkali-Silicat-Glas (F) | 1020 / 1 --- | 50 50 | 870 | 542 | 8,0 | milchig, transluzent | < 100 |
| 23 | Apatit-Glaskeramik 8 Alkali-Silicat-Glas (C) | 1000 / 1 --- | 40 60 | 910 | 552 | 8,8 | sehr transluzent | 29 |
| 24 | Apatit-Glaskeramik 1 Alkali-Silicat-Glas (D) | 1050 / 1 --- | 70 30 | 850 | 539 | 8,7 | leicht milchig, leicht opal, transluzent | 26 |
| 25 | Apatit-Glaskeramik 9 Alkali-Zink-Silicat-Glas (H) | 1020 / 1 --- | 20 80 | 780 | 463 | 10,9 | transparent | 24 |
| 26 | Apatit-Glaskeramik 9 Opaleszierendes Glas (I) | 1020 / 1 --- | 50 50 | 1020 | 600 | 10,2 | sehr transluzent, leicht bräunlich opal | 27 |
| 27 | Apatit-Glaskeramik 14 Leucit-Phosphosilicat-Glaskeramik (G) | 1050 / 1 | 30 70 | 910 | 560 | 9,7 | weißlich, transluzent | 45 |

Beispiel 28

In diesem Beispiel wurde an ausgewählten erfindungsgemäßen Dentalmaterialien die Transluzenz quantitativ durch

Bestimmung des CR-Wertes ermittelt.

Es wurde hierzu das Meßverfahren der British Standards Institution benutzt, welches in der Prüfnorm für Dentalkeramik "BS 5612 : 1978" beschrieben ist.

- Es wurden pro Material 5 Prüfkörper mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Probendicke von 1,75 mm bei entsprechender Sintertemperatur gebrannt. Die Probekörper wurden mit nassem SiC-Pulver, Körnung 320, beschliffen, um die gewünschte Oberflächengüte zu erhalten (Oberflächenrauhigkeit $R_a = 0,8 \mu\text{m} - 1,6 \mu\text{m}$). Dabei ist es wichtig, daß die Planparallelität der gegenüberliegenden Seiten eine Toleranz von $\pm 0,01 \text{ mm}$ nicht überschreitet, da das Meßergebnis in hohem Maße von der Schichtstärke abhängt. Die endgültige Probenhöhe/-dicke sollte $1,00 \pm 0,025 \text{ mm}$ betragen.

- Die Probekörper wurden in einem Farbmeßinstrument Minolta-CR 300 in die vorgesehene Meßöffnung gelegt, und die Remission von jedem der 5 Probekörper wurde mit einer Blende von 10 mm gemessen. Bei der Messung dürfen die Proben nicht in optischem Kontakt mit dem Hintergrund sein, was ggf. durch Aufgabe eines Tropfens Glycerin auf den Hintergrund verhindert werden kann.

- (a) Zur Ermittlung der Probenemission auf schwarzem Hintergrund Y_b (Y_{black}) wurde ein schwarzes Plättchen mit nicht mehr als 4% Reflexion benutzt.

- (b) Zur Ermittlung der Probenemission auf weißem Hintergrund Y_w (Y_{white}) wurde weißes Plättchen mit einer Reflexion von 80% bis 85% benutzt.

- Aus den ermittelten Werten Y_b und Y_w wurde dann der Kontrastwert CR nach $CR = Y_b/Y_w$ berechnet, und er war für die zwei untersuchten Materialien wie folgt:

Material 1: $CR_1 = 0,13 \rightarrow 13\%$ Opazität

Material 2: $CR_2 = 0,50 \rightarrow 50\%$ Opazität.

Die Materialien hatten nachstehende Zusammensetzung:

Material 1: Zusammensetzung wie Mischung gemäß Beispiel 20

- Material 2: 50 Gew.-% Mischung gemäß Beispiel 20

50 Gew.-% Apatit-Glaskeramik gemäß Beispiel 14 (Wärmebehandlung 1050°C , 1 Stunde).

Die obigen Ergebnisse zeigen, daß durch geeignete Wahl der Zusammensetzung der Materialien die Transluzenz eingestellt werden kann.

30

Patentansprüche

1. Transluzente Apatit-Glaskeramik, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die folgenden Komponenten enthält:

| Komponente | Gew.-% |
|--------------------------------|---------------|
| SiO ₂ | 45,0 bis 70,0 |
| Al ₂ O ₃ | 5,0 bis 22,0 |
| P ₂ O ₅ | 0,5 bis 6,5 |
| K ₂ O | 3,0 bis 8,5 |
| Na ₂ O | 4,0 bis 13,0 |
| CaO | 1,5 bis 11,0 |
| F | 0,1 bis 2,5 |

und die Hauptkristallphase durch Apatit-Kristalle gebildet ist.

2. Apatit-Glaskeramik nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mindestens eine der folgenden Komponenten enthält:

| Komponente | Gew.-% |
|--------------------------------|-----------|
| B ₂ O ₃ | 0 bis 8,0 |
| La ₂ O ₃ | 0 bis 5,0 |
| Li ₂ O | 0 bis 5,0 |
| BaO | 0 bis 5,0 |
| MgO | 0 bis 5,0 |
| ZnO | 0 bis 5,0 |
| SrO | 0 bis 7,0 |
| TiO ₂ | 0 bis 4,0 |
| ZrO ₂ | 0 bis 4,0 |
| CeO ₂ | 0 bis 3,0 |

3. Apatit-Glaskeramik nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mengen der Komponenten, sofern nicht anders angegeben, unabhängig voneinander wie folgt sind:

| Komponente | Gew.-% |
|--------------------------------|---------------|
| SiO ₂ | 50,0 bis 68,0 |
| Al ₂ O ₃ | 7,0 bis 21,0 |
| P ₂ O ₅ | 0,5 bis 4,0 |
| K ₂ O | 4,0 bis 8,0 |
| Na ₂ O | 4,0 bis 11,0 |

DE 197 25 555 A 1

| Komponente | Gew.-% |
|-------------------------------------|-------------|
| CaO | 2,0 bis 8,0 |
| F | 0,2 bis 2,0 |
| B ₂ O ₃ | 0,2 bis 4,0 |
| La ₂ O ₃ | 0 bis 3,0 |
| Li ₂ O | 0 bis 3,0 |
| BaO | 0 bis 4,0 |
| MgO | 0 bis 4,0 |
| ZnO | 0 bis 4,0 |
| SrO | 0 bis 5,0 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ | 0,2 bis 5,0 |
| CeO ₂ | 0 bis 2,0 |

4. Apatit-Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengen der Komponenten unabhängig voneinander wie folgt sind:

| Komponente | Gew.-% |
|--------------------------------|---------------|
| SiO ₂ | 54,0 bis 65,0 |
| Al ₂ O ₃ | 8,0 bis 21,0 |
| P ₂ O ₅ | 0,5 bis 3,5 |
| K ₂ O | 5,0 bis 8,0 |
| Na ₂ O | 6,0 bis 11,0 |
| CaO | 2,0 bis 6,0 |
| F | 0,3 bis 1,5 |
| B ₂ O ₃ | 0,2 bis 3,0 |
| La ₂ O ₃ | 0 bis 2,0 |
| Li ₂ O | 0 bis 2,0 |
| BaO | 0 bis 3,0 |
| MgO | 0 bis 3,0 |
| ZnO | 0 bis 3,0 |
| SrO | 0 bis 4,0 |
| TiO ₂ | 0,5 bis 2,0 |
| ZrO ₂ | 0,5 bis 3,0 |
| CeO ₂ | 0,1 bis 1,5 |

5. Apatit-Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Apatit-Kristalle nadel-förmig sind.

6. Apatit-Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Apatitkristalle in ihrer größten Ausdehnung kleiner als 35 µm sind.

7. Apatit-Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mol-Verhältnis von

CaO : P₂O₅ : F 1 : 0,020 bis 1,5 : 0,03 bis 4,2

beträgt.

8. Apatit-Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 6,0 bis 12,0 × 10⁻⁶K⁻¹, gemessen im Temperaturbereich von 100°C bis 400°C, hat.

9. Apatit-Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen CR-Wert von 0 bis 0,9 und insbesondere 0,1 bis 0,75 aufweist.

10. Verfahren zur Herstellung der Apatit-Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß

a) ein Ausgangsglas, welches die Komponenten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 enthält, bei Temperaturen von 1200°C bis 1650°C erschmolzen wird,

b) die erhaltene Glasschmelze unter Bildung eines Glasgranulates in Wasser eingegossen wird,

c) das Glasgranulat gegebenenfalls zu einem Glaspulver mit einer mittleren Korngröße von 1 bis 450 µm, bezogen auf die Teilchenzahl, zerkleinert wird, und

d) das Glasgranulat oder das Glaspulver einer thermischen Behandlung von mehr als 900°C und bis zu 1200°C für eine Dauer von 30 Minuten bis 6 Stunden unterzogen wird.

11. Dentalmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß es die Apatit-Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 enthält.

12. Dentalmaterial nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens ein Glas und/oder eine Glaskeramik der Systeme Alkali-Silicat, Alkali-Erdalkali-Silicat, Alkali-Alumosilicat, Alkali-Zink-Borosilicat, Phosphosilicat oder Alumo-Fluor-Borosilicat enthält.

13. Dentalmaterial nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß es einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 5,5 bis 12,5 × 10⁻⁶K⁻¹, gemessen im Temperaturbereich von 100°C bis 400°C, hat.

14. Verwendung des Dentalmaterials gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13 zur Beschichtung eines Substrates und insbesondere zur Beschichtung einer dentalen Restauration.

15. Verwendung nach Anspruch 14, wobei ein Substrat auf Basis von keramischem oder glaskeramischem Werk-

DE 197 25 555 A 1

stoff, insbesondere Lithiumdisilicat-Glaskeramik, eingesetzt wird.

16. Verwendung nach Anspruch 15, wobei die Lithiumdisilicat-Glaskeramik die folgenden Komponenten enthält:

| Komponente | Gew.-% |
|--|-----------------|
| 5 SiO_2 | 57,0 bis 80,0 |
| Al_2O_3 | 0 bis 5,0 |
| La_2O_3 | 0,1 bis 6,0 |
| MgO | 0 bis 5,0 |
| ZnO | 0 bis 8,0 |
| 10 K_2O | 0 bis 13,5 |
| Li_2O | 11,0 bis 19,0 |
| P_2O_5 | 0 bis 11,0 |
| wobei | |
| 15 (a) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$ | 0,1 bis 7,0 und |
| (b) $\text{MgO} + \text{ZnO}$ | 0,1 bis 9,0 |

ausmachen.

17. Verwendung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, wobei das Dentalmaterial auf das Substrat aufgebracht und bei Temperaturen von 650°C bis 1050°C gesintert wird.

20 18. Geformtes Dentalprodukt, dadurch gekennzeichnet, daß es die Apatit-Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder das Dentalmaterial gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13 enthält.

19. Geformtes Dentalprodukt nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß es eine dentale Restauration ist.

20. Geformtes Dentalprodukt nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Kern auf Basis von keramischem oder glaskeramischem Werkstoff und eine darauf aufgebrachte Beschichtung aus der Apatit-Glaskeramik oder dem Dentalmaterial aufweist.

25 21. Geformtes Dentalprodukt nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der glaskeramische Werkstoff eine Lithiumdisilicat-Glaskeramik ist.

30

35

40

45

50

55

60

65